

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-255811

(43)Date of publication of application : 17.12.1985

(51)Int.Cl.

C08F261/04
// (C08F261/04
C08F220:00)

(21)Application number : 59-112447

(71)Applicant : TEIKOKU CHEM IND CORP LTD

(22)Date of filing : 31.05.1984

(72)Inventor : MATSUI NOBUNORI
SAKASHITA YOSHIAKI

(54) WATER-RESISTANT POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: A water-resistant polymer suitable as a base for polarizing films or the like, obtained by copolymerizing polyvinyl alcohol with a carboxyl group-containing polymerizable vinyl monomer and a polymerizable vinyl monomer reactive with the carboxyl group.

CONSTITUTION: A carboxyl group-containing polymerizable vinyl monomer (e.g., acrylic or maleic acid) and a polymerizable vinyl monomer which can react with a carboxyl group to form a chemical bond (e.g., N-methylolacrylamide or 2-hydroxyethyl acrylate) are added to an aqueous dispersion or solution of polyvinyl alcohol. A polymerization initiator (e.g., cerium ammonium sulfate) is added thereto and the mixture is polymerized to obtain the purpose water-resistant polymer. A water-resistant polarizing film of excellent polarization characteristics can be obtained by, for example, a method comprising forming the above polymer into a film and orientating this film after impregnation with a dichroic dye or/and iodine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-255811

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月17日

C 08 F 261/04
//C 08 F 261/04
220:00)

6746-4J
6746-4J
8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐水性重合物

⑯ 特 願 昭59-112447

⑰ 出 願 昭59(1984)5月31日

⑱ 発 明 者 松 井 喜 教 尼崎市水堂町3丁目4番8号

⑲ 発 明 者 阪 下 好 顕 西宮市今津巽町1-30

⑳ 出 願 人 帝国化学産業株式会社 大阪市西区北堀江1丁目1番18号

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

耐水性重合物

2. 特許請求の範囲

1. ポリビニルアルコールに、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーと該カルボキシル基と反応して化学結合を形成することのできるビニル重合性モノマーを各々1種以上重合したことを特徴とする耐水性機能を備えた重合物。

2. ポリビニルアルコールに、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーと該カルボキシル基と反応して化学結合を形成することのできるビニル重合性モノマーを各々1種以上重合した重合物を基材とし、そのフィルム中に2色性染料またはヨウ素、または2色性染料とヨウ素が実質的に一方に配向されていることを特徴とする耐水性偏光フィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリビニルアルコール(以下PVAという)にビニル重合性モノマーを重合して得られる共重合物及びこれを基材とする偏光フィルムに関するものである。

偏光フィルムに関しては特開昭58-111002に於て記載されているが、この特許出願ではPVAの耐水性を改善するために、PVAに水に不溶性のビニル重合性モノマーをグラフト重合することを特徴としている。

本発明者らは、PVAの耐水性を更に改善するため検討を行なつたところ、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーと該カルボキシル基と反応して化学結合を形成することができ、ビニル重合性モノマーをPVAに重合した場合、PVAの耐水性が飛躍的に向上すること、さらに、かかる重合物を偏光フィルム基材として使用するとき、偏光特性においても優れてい

ることを見出し出した。これは、PVAに不溶性モノマーをグラフト重合して、PVAの耐水性を向上させるという従来の考え方からすれば、水になじみやすいカルボキシル基を導入する本願において、耐水性が著るしく向上したことはおどろくべきことである。

本発明をさらに詳しく説明すれば、PVAの水分散液乃至は水溶液に、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマー及び該モノマーと反応して化学結合をつくることのできるビニル重合性モノマーを加え、重合開始剤を添加して重合することによつて、本発明の目的とする重合物は提供される。

ここにおいて用いられるPVAはケン化度が50～100%のものが好適に用いられる。ケン化度50%以下のものでも特に支障がある訳ではないが、重合物の成膜時に工夫を要すること及び光学的性能においても上記範囲のものに

比較すると若干悪い。

次に、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などのジカルボン酸またはその半エステル、アコニツト酸、8-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸などのトリカルボン酸またはその部分エステルなどが用いられる。

また、カルボキシル基と反応して化学結合をすることのできるビニル重合性モノマーとしては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、多価ア

ルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルなどが例示される。

カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーはPVA100部に対して0.2～30部用いるのが良い。また、カルボキシル基と反応して化学結合を形成することのできるビニル重合性モノマーはPVA100部に対して0.2～80部用いるのが良い。

用いられる重合開始剤は特に制限されるものではないが、通常は、硝酸銀2セリウムアンモニウム、硫酸セリウムアンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、セ-ブチルハイドロパーオキサイドなどの水溶性重合開始剤を共存させ、水媒体中で重合を行なう。

また、場合によつては上記酸化剤に還元剤として重亜硫酸ナトリウムなどの重亜硫酸塩類、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、

チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などを併用し、レドックス系として重合を開始させることもできる。重合開始剤の量はPVA100部に対して0.05～10部の範囲で用いられる。

本発明によつて提供される重合物は、熱処理によつて架橋反応が生じ、細目構造がつくられ耐水性が向上するのである。また、重合時の水分散安定性を増大させるために、若干の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の使用量はPVA100部に対して、10部までの範囲で用いる。10部以上になると耐水性がかえつて低下し、またフィルム of 白化現象がおこるので好ましくない。

本発明の重合物水分散液には、架橋を増すために加える添加剤を添加することができる。添加剤は、重合物の水分散液を成膜させるためにそれを流延する直前に添加されるのが、水分散液の経時安定性を損なわない点で好ましい。添

加剤としてはヘキサメチロールメラミン、有機酸、イソシアネート、有機アミン塩酸塩などがあげられる。

本発明によつて得られる重合水分散液は流延法によつてフィルム化される。さらに、該重合物を基材とする偏光フィルムを得るためには、上記水分散液に、1種類以上の2色性染料またはヨウ素、または1種類以上の2色性染料とヨウ素とを加えて成膜した後、一方向に延伸する方法、あるいは、上記水分散液から成膜した後、ヨウ素または2色性染料、またはヨウ素と2色性染料とを含有する溶液に浸漬して染着したのち延伸する方法が用いられる。尚、染着前に延伸を行ない、そののち染着を行なつても何ら差し支えはない。ここにおいて用いられる2色性染料としては、分子構造が細長く、対照性の良好な直接染料の中から選択される。偏光性を与えるために行なわれる延伸は一方向に8~7倍

の延伸が必要である。

本発明によつて得られる偏光フィルムは、PVAに基づく良好な偏光性を有し、かつ、耐湿熱性が極めて優れており、液晶表示用途を過酷な条件下まで延びることができる。

また、本発明によつて提供される重合物は、カルボキシル基を有しているため、偏光フィルムとして使用する際に使用するヨウ素または2色性染料もしくは両者を混ぜ合わせたものへのなじみが良いためか、本発明による重合物でつくつた偏光フィルムは、偏光特性において従来のものより優れている。

以下、本発明を具体的に説明するため実施例及び比較例を記述する。

実施例 1.

攪拌装置、逆流冷却管、温度計、窒素導入管をとりつけた500mlフラスコにPVA
(日本合成化学工業製、ゴーセノールNM-

11、分子量1000~1300、ケン化度99%以上)50gを入れ、水300gを加えて内温を80℃に保ちPVAを溶解させた。溶解後冷却し、内温を40±2℃に保ち、30分間窒素置換を行なつたのち、N-メチロールアクリルアミド0.5g、メタクリル酸2.5gを加えたのち、硝酸0.6ml及び硝酸第2セリウムアンモニウム0.6gを加え、3時間重合反応させた。重合後、アンモニア水でpH4に調整した。

得られた樹脂溶液を乾燥後のフィルム厚が約50μmになるようにポリエステルフィルム上に流延し、充分風乾させたのち、成膜したフィルムをはがし、140℃、5分間熱処理を行なつた。フィルムを8mm角に切り、70℃の熱水中に入れ30分間攪拌したあとのフィルムの状態を観察した。結果を表1に示す。

また、得られた樹脂溶液100gにグイレクトスカイブルー6B 200mgを加えホモミキサーで強攪拌して溶解させた。これを、乾燥後のフィルム厚が約50μmになるようにポリエステルフィルム上に流延し、充分風乾させたのち、成膜したフィルムをはがし、140℃で10分間にわたつて一方向に約6倍に延伸した。このフィルムの両面に、粘着剤を塗布したセルローストリアセートのフィルムを貼りつけた。かくして得られたフィルムの偏光度と、耐湿熱性、耐熱性テスト後の偏光度を測定した。結果を表2に示す。

実施例 2

実施例1におけるN-メチロールアクリルアミド0.5gに替えてN-ブトキシメチルアクリルアミド0.5gを用いた他は実施例1と同様に処置した。

実施例 3

実施例 1 と同様の容器に PVA (ゴーセノール NM-11) 50 g と水 320 g を入れ、80℃ に加温して溶解させた。冷却して、内温 80℃ に保ち、30 分間窒素置換を行なったのち、硝酸で pH 4 に調整し、グリシジルメタクリレート 5 g、メタクリル酸 1 g を加え充分攪拌したのち、硝酸鉄 2 セリウムアンモニウム 0.6 g を加えて 3 時間重合反応させた。

以下、実施例 1 と同様に処置した。

実施例 4

実施例 1 と同様の容器に PVA (ゴーセノール NM-11) 50 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 g、水 250 g を入れ 80℃ に加温して溶解させた。冷却して内温を 40℃ に保ち、30 分間窒素置換を行なったのち、アンモニア水で pH 6 に調整し、

グリシジルメタクリレート 2.5 g、メタクリル酸 1.0 g を加え、4 多過硫酸アンモニウム 1 ml と 2 多重亜硫酸ナトリウム 1 ml を順次加え、3 時間重合反応させた。得られた乳白色の樹脂溶液を実施例 1 と同様に処置した。

実施例 5

実施例 2 で得た樹脂溶液を、乾燥後のフィルム厚が約 50 μm になるようにポリエステルフィルム上に流延し、充分風乾させたのち、成膜したフィルムをはがし、140℃ で 10 分間にわたって一方向に約 4 倍に延伸した。このフィルムを、緊張下にヨウ素 0.4 多、ヨウ化カリウム 2 多、ホウ酸 8 多を含む水溶液に 20℃ で 8 分間浸漬したのち、水洗、乾燥し、得られたフィルムの両面に、粘着剤を塗布したセルローストリアセテートのフィルムを貼りつけた。かくして得られたフィルムの偏光度と、耐湿熱性、耐熱性テスト後の偏光

度を表 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 における N-メチロールアクリルアミド 0.5 g、メタクリル酸 2.5 g に替えて、グリシジルメタクリレート 1.0 g を用いた以外は実施例 1 と同様に処置した。

比較例 2

比較例 1 で得た樹脂溶液を実施例 5 と同様に処置した。

フィルムの耐熱水性の測定方法

得られた樹脂溶液を、乾燥後のフィルム厚が約 50 μm になるようにポリエステルフィルム上に流延し、充分風乾させたのち、成膜したフィルムをはがし、140℃ で 5 分間熱処理したのち、3 mm 角に切り、これを試験片とした。これを 70℃ の熱水中に入れ、30 分浸漬したあと、試験片のタテ、ヨコの長さ、及び外観を観察した。

偏光フィルムの偏光度及び耐湿熱性、耐熱性テスト後の偏光度の測定方法

得られた偏光フィルムを延伸方向が平行になるように重ね合わせ、島津ダブルビーム分光光度計 (UV-190) で可視部の最大吸収波長における透過率を測定し、これを T_0 とした。また偏光フィルムを延伸方向が直角になるように重ね合わせ、透過率を測定し、これを T_{90} とした。

偏光度は次式に従って算出した。

$$\text{偏光度 (多)} = \frac{T_0 - T_{90}}{T_0} \times 100$$

また同じ偏光フィルムを温度 90℃、相対湿度 100 多の容器中に入れ 2 時間保持したのち、上記と同様にして偏光度を測定した (耐湿熱性テスト後の偏光度)。

同様に同じフィルムを 100℃ に調温した恒温乾燥機中に入れ 8 時間保持したのち、

上記と同様にして偏光度を測定した(耐熱性テスト後の偏光度)。

以下余白

表 2 (偏光フィルムの耐湿熱性、耐熱性テスト)

テスト前の偏光度 (%)	耐湿熱性テスト後の偏光度 (%)	耐熱性テスト後の偏光度 (%)
実施例 1	94.0	96.0
実施例 2	93.8	95.1
実施例 3	90.5	93.8
実施例 4	89.8	95.0
実施例 5	99.2	退色
比較例 1	92.9	56.0
比較例 2	88.0	退色
実施例 1	98.2	98.2
実施例 2	98.0	98.0
実施例 3	95.7	95.7
実施例 4	96.3	96.3
実施例 5	30.0	30.0
比較例 1	88.0	88.0
比較例 2	退色	退色

表 1 (フィルムの耐熱水性テスト)

実施例	処理後のフィルムの大きさ	熱処理後のフィルム透明度	耐熱水テスト後のフィルム透明度
実施例 1	4.8cm×5.0cm	良好	良好
実施例 2	5.0cm×5.0cm	良好	良好
実施例 3	4.9cm×5.0cm	良好	良好
実施例 4	3.6cm×3.6cm	良好	良好
比較例 1	解	良好	良好

手続補正書(方式)

昭和59年10月19日

特許庁長官 賜

1. 事件の表示

昭和59年特許願第112447号

2. 発明の名称

耐水性重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市西区北堀江1丁目1番18号

名 称 帝国化学産業株式会社

代表者 長 藤 英 男

4. 補正命令の日付

昭和59年9月25日(発送日)

5. 補正の対象

- 1) 題 名
- 2) 明 細 書

6. 補正の内容

- 1) 別紙のとおり(タイプ浄書)
- 2) 願書に最初に添付した明細書の浄書・別紙のとおり(内容に変更なし)

